

УДК 691.015.42

О.Ю.СУПРУН

ОАО «Укрпромстрой», г.Харьков

ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Приводятся результаты исследований различных свойств жидкостекольных композиций, применяемых для защиты конструкций от коррозионных воздействий.

Одной из актуальных проблем строительства и реконструкции зданий и сооружений различного назначения, в том числе коммунального хозяйства, является повышение стойкости изделий и конструкций, эксплуатирующихся в агрессивных, преимущественно кислых, средах. Поэтому необходимо улучшить их качество за счет применения эффективных материалов, например, кислотостойких расширяющихся композиций на основе жидкого стекла, обладающих повышенной непроницаемостью и удовлетворяющих требованиям проведения работ в условиях реконструкции. Эту задачу можно решить путём введения в жидкостекольные смеси комплекса активных добавок, обеспечивающих требуемые свойства материала.

Существующие кислотоупорные композиции на основе жидкого стекла имеют небольшие сроки схватывания и твердения, обладают высокой прочностью и кислотостойкостью, относительно недорогие, не требуют сложного оборудования для приготовления. Существенными недостатками подобных материалов являются высокая проницаемость в разбавленных кислотах, усадка при твердении и, как следствие, пониженная долговечность.

Жидкое стекло обладает выраженными когезионными и адгезионными свойствами и является эффективным вяжущим веществом. Строительные материалы и изделия на основе жидкого стекла просты и дешевы в изготовлении, отличаются разнообразием и широтой применения. Сочетание значительной механической прочности и высокой кислотостойкости при введении соответствующих отвердителей делает их незаменимыми при защите конструкций и сооружений, работающих в условиях кислых агрессивных сред.

В состав кислотостойких жидкостекольных композиций и смесей обычно входят: вяжущее – натриевое (реже калиевое, цезиевое) жидкое стекло; отвердитель (ускоритель, катализатор, инициатор твердения) – соли некоторых щелочных или щелочноземельных металлов и кремнефтористоводородной кислоты, преимущественно кремнефтористый натрий; соединения на основе фосфатов; также некоторые другие

вещества; активные добавки – мелкодисперсные вещества самой различной природы и состава, находящиеся в твёрдом или жидком состоянии; наполнители – тонкоизмельчённые природные или искусственные кислотостойкие минералы и материалы, чаще состоящие из кварца и других модификаций кремнезема; заполнители – природные или искусственные пески и щебни, получаемые дроблением кислотостойких пород (для растворов и бетонов).

Разработке кислотоупорных материалов всегда уделялось достаточное внимание. В свое время был разработан кислотоупорный цемент на основе жидкого стекла, включающий инертный наполнитель и кремнефтористый натрий. Многочисленные попытки использования других отвердителей приводили к резкому ухудшению водостойкости либо других основных свойств жидкостекольных материалов. Однако и составы с добавкой кремнефторида имели существенные недостатки – значительную проницаемость в растворах кислот и усадку при твердении. Причина этого заключается в том, что вместе с жидким стеклом в состав смеси вводится значительное количество воды, гораздо большее, чем расходуется в реакциях затворения и твердения. Оставшаяся несвязанной вода, испаряясь, вызывает образование пор и пустот в цементном камне, что снижает плотность и способствует усадке. Некоторые продукты реакций твердения являются водорастворимыми веществами и, постепенно растворяясь во время эксплуатации, вызывают дополнительное порообразование. Процесс усугубляется частичным гидролизом кремневых поликислот и растворением нестойких к кислотам веществ цементного камня.

Улучшения качества кислотостойких жидкостекольных материалов ученые добились за счет введения в составы различных активных и инертных добавок. Например, были разработаны кислотоупорные цементы КЦ и КЦВ, включающие активные кремнеземистые вещества, а также добавки льняного масла или церезита, что привело к повышению водостойкости. Разработанный состав кислотоупорного бетона стал применяться в дальнейшем в строительстве. Наличие в составе бетона кислотостойких песка и щебня обусловило уменьшение его проницаемости и повышение кислотостойкости, снижение размеров усадки.

Дальнейшими основными путями совершенствования кислотостойких материалов были модификация вяжущего, применение новых отвердителей, введение в состав композиций активных и инертных добавок, оптимизация режимов твердения, подбор составов для конкретных условий эксплуатации.

Известно, что клеящая способность растворимых калиевых сили-

катов выше, чем натриевых [1]. Поэтому в ряде случаев для повышения механической прочности, адгезии к защищаемым поверхностям в качестве вяжущего используется калиевое жидкое стекло [2].

Существенным недостатком жидкого стекла как вяжущего является нерегулярность структуры, обусловленная коллоидно-химическими особенностями его строения, наличие отдельных частиц (мицелл полисиликатов), достигающих размеров 300 нм, что ухудшает качество структуры материалов. В работе [3] был предложен способ модификации жидкого стекла, заключающийся в диспергировании агрегатов вяжущего до размеров 20...30 нм и уменьшении потенциалообразующего слоя ионов путём введения в жидкое стекло диспергирующих добавок, например, фурановых соединений.

Близким к модифицированию вяжущего по существу и получаемым результатам является способ улучшения свойств композиции, заключающийся в использовании новых отвердителей, модифицирующих процессы и продукты твердения жидкостекольного вяжущего за счет улучшения конструкционных и эксплуатационных качеств материалов при сохранении их высокой кислотостойкости. В последнее время разработан новый класс отвердителей на основе соединений фосфора, приближающихся по характеру отверждающего действия к гексафторсиликатам. Типичным представителем этого класса является антипирен из нефелина – эффективный отвердитель, придающий достаточную кислотостойкость и прочность жидкостекольным материалам.

Антипирен включают в состав кислотостойких композиций с целью увеличения прочности и термостойкости, для частичной замены кремнефторида. Недостатками композиций с антипирином являются относительно низкая водостойкость, малый срок схватывания, недостаточные жизнеспособность и технологичность, значительная пористость, различие свойств композиций, отвержденных антипирином из разных партий [4].

В качестве отвердителей применяют также полифосфат натрия – для повышения термостойкости, химической стойкости, адгезии; фосфат натрия – для повышения кислото- и водостойкости и другие фосфорсодержащие соединения, используются также фториды, хлорное железо и другие вещества.

Большую группу отвердителей для кислотостойких материалов составляют различные шлаки, шламы, минералы. Так, в качестве отверждающих агентов предлагается использовать алунитовый шлак, отходы производства нитрофоски, нефелиновый шлак, отвальный шлак феррованадиевого производства.

В настоящее время имеется определенный опыт успешного применения в качестве отвердителей органических соединений различных классов, в основном кислот и их производных. Для придания кислотостойкости жидкостекольным смесям в их состав вводятся фталевая кислота, олигоэфиры, эфиры карбоновых кислот, полиэфирные смолы, акрилаты или полиметилакрилаты аммония, формамид, ди-, олиго- и полиизоцианаты [5]. Общими моментами в механизме действия этих соединений являются снижение pH системы, связывание воды и щелочи.

Широко распространённым приёмом улучшения свойств жидкостекольных материалов является введение в их состав активных и инертных добавок различного рода. Активные добавки в некоторой степени модифицируют процессы твердения, повышая качество конечных продуктов, облегчают приготовление и использование смесей, реагируют на условия эксплуатации, повышая защитные свойства материалов. В качестве добавок применяются простые химические вещества: бихромат калия – для увеличения подвижности бетонной смеси и повышения прочности изделий, оксид магния – для увеличения адгезии, гидроксид натрия – с целью повышения прочности и водостойкости.

Известен способ повышения водостойкости кислотостойких материалов, заключающийся во введении в их состав добавок, содержащих активный кремнезем. В качестве таких добавок могут использоваться тонкомолотые силикагель, опал, халцедон, диатомит, трепел, кремнегель, высокодисперсный кремнезём, аэросил. В состав композиций вводятся и активированные алюмосиликаты: тонкодисперсный керамзит, цеолит; также силикаты натрия – силикат – глыба, активированная помолом.

Для улучшения свойств таких кислотостойких материалов как активные и инертные добавки широко применяются шлаки. Большую группу среди них составляют шлаки и золы теплоэлектростанций, которые вводятся в состав композиций для повышения кислотостойкости, адгезионных свойств, прочности и плотности, уменьшения пористости, водопоглощения и усадки. Для повышения стойкости в воде и слабых кислотах используется добавка молотого кислого шлака, с целью повышения механической прочности – добавка закристаллизованного шлака никелевого производства, добавка ферромолибденового шлака – для повышения кислотостойкости и стойкости к сероводородной агрессии [6]. Добавка серы также повышает химическую стойкость жидкостекольных композиций.

Жидкое стекло является воздушным вяжущим, однако в послед-

нее время для ускоренного твердения либо достижения иных целей применяются режимы обработки смесей, включающие раздельное либо комбинированное воздействие гидробаротермальных факторов, либо сухой нагрев [1, 3]. Распространенным приемом повышения качества конструкций является так называемая окисловка. Жидкостекольные массы, весьма стойкие в концентрированных кислотах, подвергаются гидролизу и разрушению в слабокислых водных растворах и воде, вследствие чего неводостойки. Для ускорения созревания, повышения водостойкости и прочности жидкостекольные материалы подвергаются предэксплуатационному воздействию сильных минеральных кислот, не прореагировавших с силикатами, что приводит к повышению степени их поликонденсации [1, 3, 5-7].

Благодаря многолетней работе отечественных учёных улучшилось качество кислотоупорных материалов, значительно расширились их ассортимент и область применения, хотя массовое внедрение сдерживалось из-за недостатка жидкостекольных композиций малой плотности и значительной проницаемости.

В настоящее время в Украине и других странах разработаны составы и технология кислотостойких материалов на основе жидкого стекла, которые обладают значительной прочностью, плотностью и непроницаемостью в кислых средах, которые широко используются в различных отраслях народного хозяйства. Однако жидкостекольные составы, как было сказано выше, имеют серьезный недостаток – значительную усадку при твердении, которой подвержены практически все виды жидкостекольных композиций, созданных к настоящему времени. Усадка кислотоупорного бетона без добавок не превышает усадку портландцементного бетона. Воздушная усадка обычных кислотоупорных бетонов в возрасте 28 суток составляет 0,15...0,25%, растворов – 0,25...0,6%, замазок – 0,6...0,8%. Линейная усадка кислотоупорного бетона (1:1:1) равна 0,019%. Усадка кислотоупорной мастики с дибазовым порошком составляет 0,67% в возрасте 30 суток. Линейная усадка полимерсиликатного бетона с фуриловым спиртом достигает 0,1%, полимерсиликатов с добавками фурановых соединений при отверждении составляет для замазок 2...2,5%, для растворов – 0,8...1,0%, для бетонов – 0,15...0,2%. Усадочные явления препятствуют более широкому внедрению жидкостекольных материалов в народное хозяйство, особенно при устройстве протяженных конструкций и покрытий. Необходимо отметить, что вопросам снижения усадки уделяется слишком мало внимания по сравнению с масштабами существующей проблемы. Из многих тысяч предлагаемых различными ис-

точниками составов жидкостекольных материалов можно насчитать. не более двух десятков композиций, в состав которых входят противоусадочные или расширяющие добавки.

В настоящее время существует два основных типа противоусадочных добавок к растворам и бетонам – газообразующие и расширяющие. Первые, при затворении либо специальной обработке смеси, выделяют продукты распада или взаимодействия с компонентами системы в виде газов, которые расширяют смеси, как правило, в ранние сроки твердения. Такие добавки представляют собой свободные металлы, сульфиды, карбонаты, бикарбонаты, перекиси, некоторые органические и элементоорганические соединения. Например, в ФРГ в качестве газообразователя используется перекись водорода. В Японии разработан жидкостекольный состав с добавкой бикарбоната натрия, который при взаимодействии с водой, а также при термообработке выделяет углекислый газ, отверждающий смесь. В свое время рядом исследователей была предложена кислотоупорная масса с добавкой 1...2% алюминиевой пудры, приводящей к расширению в возрасте трёх суток до 0,72%. Однако к 30 суткам степень расширения падает до 0,14%, что в условиях сформировавшейся структуры равносильно значительной усадке (0,58%). К тому же резко возрастает пористость массы. Характерное явление перепадов положительных деформаций, возникающих в достаточно сформировавшейся структуре, отмечено при введении в смеси 0,5% алюминиевой пудры, 0,2% перекиси водорода или 0,03% ГКЖ-94. Введение в состав кислотоупорного жаростойкого бетона водной эмульсии ГКЖ-94 в количестве 5% от веса жидкого стекла приводит к снижению водопоглощения в несколько раз, однако прочность при этом уменьшается в два раза.

Таким образом, применение газообразующих добавок для получения безусадочных и расширяющихся смесей на жидком стекле не привело к желаемому результату – наблюдаемое в эксперименте расширение невелико и через некоторый промежуток времени сменяется усадкой, эквивалентной, а в некоторых случаях и превосходящей первоначальное расширение и протекающей в сформировавшейся структуре, что вызывает сброс прочности. Попытки увеличить размеры положительных деформаций путём введения дополнительных количеств соответствующих добавок приводят к увеличению проницаемости, уменьшению плотности, снижению прочности цементного камня. Поэтому был продолжен поиск иных путей разработки безусадочных жидкостекольных композиций. При этом использовались принципы и технологические приемы, применяемые для создания расширяющихся гидравлических цементов, в частности, введение в их состав так назы-

ваемых расширяющих добавок. Сущность происходящих при затворении таких смесей процессов сводится к химическим реакциям присоединения к добавкам различных низкомолекулярных веществ с увеличением объёма твёрдой фазы, что макроскопически проявляется эффектом расширения твердеющей смеси. Наиболее распространенным типом таких добавок является комплекс соединений, реагирующих при затворении цемента с образованием гидросульфоалюмината кальция высокосульфатной формы, который, присоединяя воду, превращается в кристаллогидрат с увеличением объёма твёрдой фазы. В работе [8] предложено ввести в жидкостекольные композиции добавки сернокислого алюминия и извести с целью добиться образования в цементном камне соединений типа гидросульфоалюмината кальция или щелочного ГСА, однако результаты исследований не подтвердили образования этих соединений. Применение сернокислого магнезия как расширяющей добавки привело лишь к кратковременному расширению, которое затем сменилось усадкой. Следует отметить, что воздействие на кислотоупорные материалы, затворяемые на натриевом жидком стекле, концентрированной серной кислоты вызывает их разрушение вследствие образования и последующей кристаллизации сульфатов натрия [9]. К. Dietz предложил ряд кислотостойких безусадочных цементов и растворов, включающих кислотоупорные наполнители и заполнители, высококремнеземистые шлаки, кремнефториды натрия, калия и кальция в качестве ускорителей твердения, глину и доменные шлаки и затворяемых жидким стеклом. Расширение составов происходит лишь в водных средах, многокомпонентность и сложность приготовления смесей затрудняют их практическое применение.

Известны примеры использования полуводного гипса как уплотняющей и расширяющей добавки в жидкостекольные смеси. Механизм ее действия заключается в гидратации гипса при затвердении до двуводного, при этом вода жидкого стекла связывается в твердую фазу, что вызывает уплотнение и расширение твердеющей смеси.

Так, жидкостекольная мастика SWD фирмы „I.G.Farbenindustrie ” содержит кварцевый наполнитель, глину, гипс, растворимую кремнекислоту, кремнефториды кальция, калия и натрия и затворяется жидким натриевым стеклом. Этот материал отличается плотностью и водонепроницаемостью. Успешными были исследования В.И.Бабушкина и Е.Я.Сокола, которые разработали водостойкие составы повышенной плотности с добавкой 7...9% полуводного гипса, расширение которых к 5...8 часам твердения достигает 0,29%, а водонепроницаемость повышается более чем вдвое. Однако кислотостойкость при этом уменьшается до 84%, а сроки схватывания – вдвое. Необходимо

отметить общие недостатки жидкостекольных композиций, содержащих гипс, – малые сроки схватывания и жизнеспособность, поскольку гипс ускоряет коагуляцию жидкого стекла; пониженная кислотостойкость, так как гипс не является высококачественным отвердителем, и, конкурируя в процессе отверждения с кремнефторидом, снижает кислотостойкость формирующейся структуры; кроме того, гипс сам по себе нестойк в кислотах. Эти факторы, а также достаточно высокая растворимость гипса в воде при дальнейшей эксплуатации вызывают увеличение пористости и, как следствие, возрастание проницаемости и развитие вторичной усадки. Отмечено также повышение расхода жидкого стекла при затворении.

Анализ вышеизложенного позволяет утверждать, что современные модифицированные кислотостойкие композиции на основе жидкого стекла обладают рядом повышенных эксплуатационных качеств. Однако часто улучшение одних свойств влечёт за собой ухудшение других.

Безусадочные жидкостекольные композиции отличаются повышенной проницаемостью. Наблюдаемое в эксперименте расширение, вызванное газообразующими добавками, невелико и через некоторое время сменяется усадкой, часто превышающей первоначальное расширение. Попытки увеличить размеры остаточных положительных деформаций путем введения дополнительного количества соответствующих добавок приводят к увеличению проницаемости, снижению прочности цементного камня.

Таким образом, радикального решения проблемы создания высококачественных жидкостекольных материалов, обладающих оптимальным сочетанием определяющих свойств, не существует, поскольку известные в настоящее время добавки и технологические приемы не обеспечивают получения стабильных деформаций расширения.

На основании анализа исследований, выполненных различными авторами, можно сделать следующие выводы:

1. Определены современное состояние и тенденции совершенствования технологии и составов кислотостойких строительных материалов на основе жидкого стекла, включающих вяжущее (жидкое стекло), отвердитель, активные добавки, наполнители и (для растворов и бетонов) заполнители.

2. В соответствии с составом и свойствами выделены три поколения кислотостойких материалов: жидкостекольные композиции с классическими отвердителями или без них и без активных добавок; композиции с новыми видами отвердителей и активными добавками,

улучшающими свойства материалов, также жидкостекольные материалы гидробаротермального твердения, отличающиеся высокой плотностью и прочностью.

3. Показано, что даже кислотостойкие материалы последнего поколения имеют комплекс недостатков, обусловленных усадочными явлениями при твердении. Существующие в настоящее время технологические приемы и добавки не обеспечивают получения стабильных деформаций расширения.

4. Необходимо выявить практические способы регулирования деформаций при твердении с целью обеспечения требуемой структуры и свойств композиций.

1. Субботкин М.И., Курицына Ю.С. Кислотоупорные бетоны и растворы на основе жидкого стекла. – М.: Стройиздат, 1967. – 135 с.

2. Бичевой П.П., Чухниловский Н.А. Влияние природы жидкого стекла на свойства силикатных мастик // Монтажные и специальные строительные работы: Науч.-техн. реф. сборник ЦБНТИ Минмонтажспецстроя СССР. Сер.IV. Противокоррозионные работы в строительстве. – 1980. – Вып.7. – С.13-14.

3. Пуляев И.Е., Отрепьев В.А. Пути улучшения структуры бетонов на основе жидких силикатных стекол // Бетон и железобетон. – 1978. – № 4. – С.43-44.

4. Садакова В.Н., Кокин А.А., Шухин А.Ф. Использование нефелинового антипирена как отвердителя жидкостекольных составов в трубостроении // Монтажные и специальные строительные работы: Науч.-техн. реф. сб. Сер.IV. Противокоррозионные работы в строительстве. Вып.5. – М.: ЦБНТИ Минмонтажспецстроя СССР, 1981. – С.3-6.

5. Репин А.А., Наумова Н.А. Исследование эфиров карбоновых кислот в качестве инициаторов твердения кислотостойких композиций на основе водных растворов щелочных силикатов // Монтажные и специальные строительные работы: Науч.-техн. реф. сб. Сер.IV. Противокоррозионные работы в строительстве. Вып.2. – М.: ЦБНТИ Минмонтажспецстроя СССР, 1982. – С.17-19.

6. Репин А.А., Хрусталеv Н.В., Кем А.Е. Антикоррозионные кислотоупорные материалы и покрытия в промышленном строительстве. – Челябинск: Челябинское кн. изд-во, 1988. – 155 с.

7. Винарский В.Л. Защитные покрытия и футеровки в строительстве. – К.: Будівельник, 1976. – 173 с.

8. Серкова З.В., Ляхович И.А. Расширяющиеся кислотостойкие составы на основе жидкого стекла // Защита металлических и железобетонных строительных конструкций от коррозии: Тез. докл. VI Всесоюз. науч.-техн. конф. ЛПИ. – Львов, 1978. – С.105-108.

9. Пуляев И.Е., Отрепьев В.А. Проницаемость бетона на жидком стекле с добавками в кислотах и воде // Монтажные и специальные строительные работы: Науч.-техн. реф. сб. Сер.IV. Противокоррозионные работы в строительстве. Вып.7. – М.: ЦБНТИ Минмонтажспецстроя СССР, 1977. – С.11-13.

Получено 26.05.2005